

На правах рукописи

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет» и Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

АХМЕТХАНОВ РУСЛАН РИНАТОВИЧ

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Колесов Сергей Викторович

**СЕРА КАК СТАБИЛИЗАТОР
ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Сангалов Юрий Александрович

доктор химических наук, доцент
Муллагалиев Ильдар Расихович

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва.

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Защита состоится 16 марта 2007 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71. Тел. (факс) (347) 237 61 11, e-mail: chemorg@anrb.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан «___» февраля 2007 г.

Уфа 2007

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Полимеры винилхлорида (ВХ) благодаря своим уникальным свойствам, высокой эффективности производства (доступное и дешевое сырье, возможность синтеза различными способами), широким возможностями модификации потребительских свойств, возможности перерабатываться различными способами остаются в настоящее время универсальными, незаменимыми полимерами при получении широкого ассортимента полимерных материалов и изделий.

Переработка полимеров ВХ и эксплуатация материалов на их основе, в силу их низкой термоустойчивости, невозможна без эффективной стабилизации. Современный ассортимент стабилизаторов весьма широк и включает множество продуктов тонкого органического синтеза, часто весьма дорогостоящих. Их использование в полимерных композициях даже в незначительных количествах ощутимо сказывается на конечной стоимости материалов. По этой причине поиск недорогих, доступных и в то же время эффективных стабилизирующих добавок, а также выявление закономерностей их стабилизирующего действия является чрезвычайно актуальным.

В качестве такой добавки интерес представляет сера. В научной литературе имеется информация о ее антирадиационной и антиокислительной эффективности в отношении некоторых полимеров, что предполагает возможность потенциального проявления серой стабилизирующего действия при термоокислительном разложении полимеров винилхлорида. В этой связи выявление возможностей и исследование закономерностей стабилизирующего действия серы при распаде полимеров винилхлорида является научно и практически значимой и актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Башкирского государственного университета по теме: «Исследование фундаментальных закономерностей синтеза многофункциональных стабилизаторов для галоидсодержащих полимеров. Поиск эффективных способов модификации и стабилизации полимеров» 2001-2005гг. (№ ГР – 01.200109878), также в соответствии с Федеральной целевой программой «Интеграция науки и высшего образования России на 2004-2006 гг.» по теме «Использование потенциала ведущих научных центров страны для стажировки молодых исследователей, аспирантов и докторантов высших учебных заведений» (Гос. контракт № 34035/1631) и в соответствии с совместной российско-германской программой «Михаил Ломоносов» Министерства образования и науки Российской Федерации и

Германской службы академических обменов (DAAD) (пр. № 2541 от 31.05.2004).

Цель исследования.

Выявление закономерностей влияния серы на процессы термической и термоокислительной деструкции жестких и пластифицированных полимеров ВХ и оценка возможности ее использования в качестве стабилизатора.

Для этого решались следующие задачи:

- оценка влияния элементной и полимерной серы на процессы дегидрохлорирования и структурирования (со)полимеров ВХ в условиях термической и термоокислительной деструкции;
- исследование кинетики термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ и термоокисления сложноэфирных пластификаторов в присутствии серы;
- разработка прикладных аспектов использования элементной серы в качестве стабилизатора полимеров ВХ.

Научная новизна.

Показано, что элементная и полимерная сера эффективно ингибируют процесс термоокислительного дегидрохлорирования жестких и пластифицированных полимеров винилхлорида.

Показано, что в условиях термической деструкции ПВХ сера оказывает слабое ускоряющее влияние на сшивание макромолекул. Предложена кинетическая схема процесса сшивания.

Установлено, что высокая антиокислительная эффективность серы при деструкции пластифицированных полимеров и термоокислении сложноэфирных пластификаторов обусловлена значительным снижением скорости накопления гидропероксидов за счет их гетеролитического распада при взаимодействии с серой.

Практическая ценность.

Разработаны новые полимерные рецептуры кабельных пластикаторов и пленочных ПВХ-материалов в которых в качестве стабилизаторов-антиоксидантов использованы газовая комовая и полимерная (марки «Кристекс-ОТ33») сера. Полученные полимерные материалы по своим физико-механическим показателям соответствуют требованиям ГОСТ и ТУ.

Показано, что эффективным способом решения проблемы точного дозирования и равномерного распределения малых количеств серы в полимерных композициях является введение ее в полимер в виде ее

растворов в пластификаторе или использование высокодисперсных концентратов серы в полимерном носителе (полиэтилен высокого давления, сополимеры этилена с винилацетатом), полученных методом высокотемпературного сдвигового измельчения.

Апробация работы.

Представленные в диссертации результаты докладывались и обсуждались на XXIV и XXV Международных конференциях «Композиционные материалы в промышленности. Славполиком -2004, Славполиком -2005» (Ялта, 2004, 2005); III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004); Всероссийской научной конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности» (Стерлитамак, 2004); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2005» (Москва, 2005); конференции Российского фонда фундаментальных исследований «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий» (Владимир, 2005); Международной научной конференции «Нефтехимия-2005» (Нижнекамск, 2005); II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Уфа, 2005); XVIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2005» (Минск, 2005).

Публикации.

Основные результаты исследований опубликованы в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах и тематических сборниках, тезисах 11 докладов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов эксперимента и их обсуждения (глава 3), выводов, списка литературы (138 ссылок) и приложения. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 37 рисунков и 8 таблиц.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., проф. Кабальной Н.Н. за помощь, оказанную при выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре обобщены и систематизированы литературные данные по деструкции и стабилизации поливинилхлорида и сополимеров винилхлорида. Проанализированы литературные данные по стабилизации полимеров ВХ серосодержащими органическими соединениями, а также данные по использованию элементной серы в качестве химиката-добавки к полимерам. Литературный обзор охватывает работы по научным и прикладным исследованиям в данном направлении до 2006 года включительно.

Результаты эксперимента и их обсуждение

1. Термическая и термоокислительная деструкция полимеров ВХ в присутствии элементной и полимерной серы

Введение элементной серы в ПВХ и некоторые сополимеры винилхлорида (сополимеры ВХ с пропиленом - ВХПР-3,0*; метилакрилатом - ВХМА-3,4) приводит к незначительному снижению скорости термического дегидрохлорирования полимеров (рис. 1). Кинетические кривые термического дегидрохлорирования полимеров в присутствии элементной серы до степени конверсии по НС1 3 % (~ 6 час) имеют линейный вид.

При термоокислительном распаде полимеров в токе воздуха в присутствии элементной серы показано отсутствие образования кислых продуктов в количествах, которые могли бы оказать негативное воздействие на устойчивость полимеров и корректность полученных результатов по значению скорости дегидрохлорирования полимеров.

В условиях термоокислительной деструкции ПВХ стабилизирующая эффективность серы заметно возрастает. Максимальное снижение скорости дегидрохлорирования ПВХ наблюдается при введении серы в количествах 0,4-0,6 ммоль/моль ПВХ (рис. 2). Следует отметить, что стабилизирующая эффективность серы при термоокислительном распаде ПВХ превосходит эффективность известного фенольного антиоксиданта - дифенилпропана (ДФП), и в отличие от него зависимость стабилизирующей эффективности от концентрации добавки не экстремальна (рис. 2).

Снижение скорости термоокислительного дегидрохлорирования

* - числовой показатель в обозначении сополимера – содержание второго мономера в мол. %.

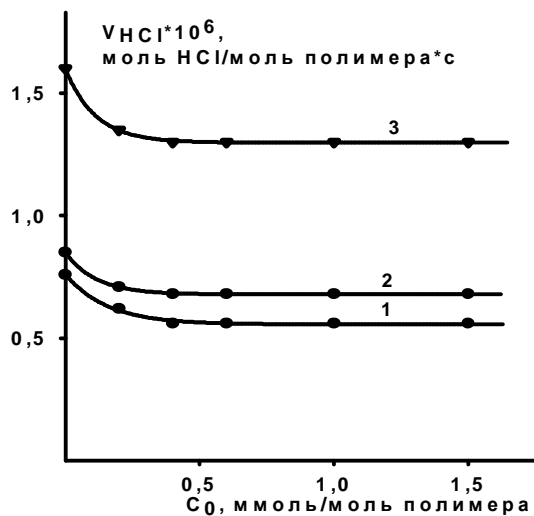


Рис. 1. Зависимость скорости термического дегидрохлорирования полимеров ВХ (ПВХ - 1, ВХПР-3,0 - 2, ВХМА-3,4 - 3) от содержания элементарной серы (175 °С, N₂ - 3,3 л/ч).

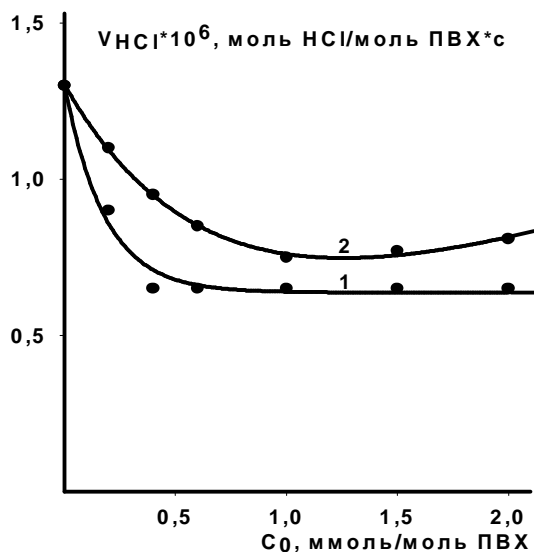


Рис. 2. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ от содержания элементарной серы (1) и дифенилолпропана (2) (175 °С, воздух 3,3 л/ч).

ПВХ в присутствии серы наблюдается практически до значений, соответствующих значению скорости термического распада ПВХ, что характерно для стабилизаторов - антиоксидантов.

Введение полимерной серы в ПВХ также приводит к незначитель-

ному снижению скорости термического дегидрохлорирования полимера.

Максимальное снижение скорости распада ПВХ наблюдается при ее концентрации 2 ммоль/моль ПВХ и сохраняется при дальнейшем увеличении содержания серы в полимере.

Относительно низкая антиокислительная активность полимерной серы в сравнении с элементарной, возможно, связана с диффузионными ограничениями в реакциях, протекающих с участием двух полимеров.

В условиях термоокислительной деструкции ПВХ стабилизирующая эффективность полимерной серы существенно возрастает. Она сопоставима с эффективностью дифенилолпропана и превосходит эффективность ионола.

Изучено влияние элементарной и полимерной серы на процесс термоокислительного распада некоторых статистических сополимеров винилхлорида с винилацетатом (ВХВА-11,1), метилакрилатом (ВХМА-3,4, ВХМА-28,8), пропиленом (ВХПР-3,0).

Введение элементарной и полимерной серы в сополимеры ВХ приводит к снижению скорости их термоокислительного распада (рис. 3).

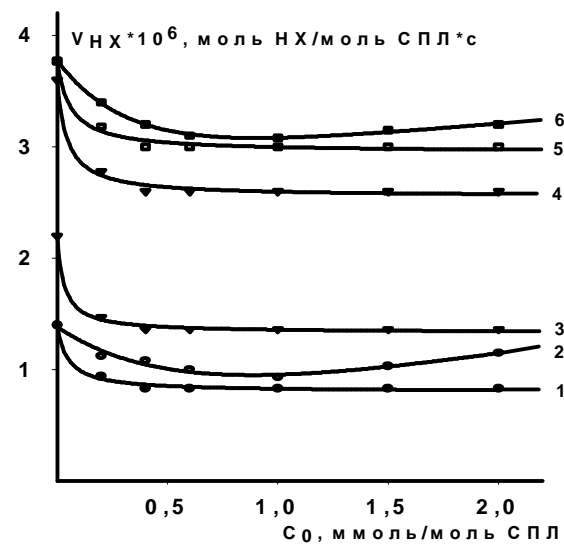


Рис. 3. Зависимость скорости термоокислительной деструкции сополимеров ВХПР-3,0 (1, 2); ВХМА-3,4 (3); ВХМА-28,8 (4), ВХВА-11,1 (5, 6) от содержания элементарной серы (1, 3-5) и дифенилолпропана (2, 6) (175 °С, воздух 3,3 л/ч).

Как и в случае стабилизации термоокислительного распада гомополимера поливинилхлорида максимальное снижение скорости распада сополимеров ВХ наблюдается при концентрации элементарной серы 0,4-0,6 ммоль/моль СПЛ (0,02-0,03 мас.ч./100 мас.ч. СПЛ). Для достижения минимального значения скорости термоокислительного дегидрохлорирова-

ния при стабилизации сополимеров полимерной серой необходимо введение добавки $\geq 1-2$ ммоль/моль СПЛ. Ее дополнительная добавка не изменяет скорость распада сополимеров. Ингибирующая эффективность элементной и полимерной серы в сополимерах ВХ сопоставима с эффективностью дифенилпропана (рис. 3).

Однако следует отметить, что стабилизирующая эффективность элементной и полимерной серы при ингибировании термоокислительного распада сополимеров винилхлорида ВХВА-11,1 и ВХМА-28,8 ниже, чем при стабилизации сополимеров ВХПР-3,0 и ВХМА-3,4 и значительно ниже, чем при стабилизации поливинилхлорида (табл. 1). Этот факт соответствует известной закономерности уменьшения эффекта стабилизаторов в сополимерах с увеличением содержания в них второго мономера.

Таблица 1
Максимальная стабилизирующая эффективность ($\Delta V_{\text{HCl}} / V_{\text{HCl}}^0$) элементной и полимерной серы при термоокислительном распаде полимеров ВХ (175 °С, воздух, 3,3 л/ч)

Добавка, концентрация	Стабилизирующая эффективность серы ($\Delta V_{\text{HCl}} / V_{\text{HCl}}^0$)				
	ПВХ	ВХПР-3,0	ВХМА-3,4	ВХМА-28,8	ВХВА-11,1
Элементная сера (0,4 ммоль/моль полимера)	0,50	0,41	0,38	0,27	0,20
Полимерная сера (2 ммоль/моль полимера)	0,48	0,38	-	0,26	0,19

Одновременно с процессом элиминирования HCl для поливинилхлорида при его термораспаде характерна реакция сшивания макромолекул. Введение элементной и полимерной серы в количестве 0,58-1,94 ммоль/моль ПВХ приводит к интенсификации процесса структурирования полимера при температурах 180 и 190 °С, выражающейся в уменьшении индукционного периода до начала гелеобразования (в 1,1-4,2 раза) и некотором увеличении скорости процесса накопления геля (в 1,2-1,7 раза, с $4,0 \cdot 10^{-3}$ мг/г ПВХ·с до $4,8 \cdot 10^{-3}$ - $5,5 \cdot 10^{-3}$ мг/г ПВХ·с⁻¹ при 180 °С, с $5,0 \cdot 10^{-3}$ мг/г ПВХ·с⁻¹ до $5,9 \cdot 10^{-3}$ - $8,6 \cdot 10^{-3}$ мг/г ПВХ·с⁻¹ при 190 °С) (рис. 4).

В отличие от процесса термического сшивания чистого ПВХ, который протекает, как реакция Дильса-Альдера между блоками двойных связей полиеновых последовательностей, процесс реагентной сшивки в присутствии серы протекает, вероятно, с участием всех видов ненасыщенных группировок, имеющих и возникающих в ходе деструкции – полиеновых последовательностей, внутрицепных аллилхлоридных группировок и концевых двойных связей.

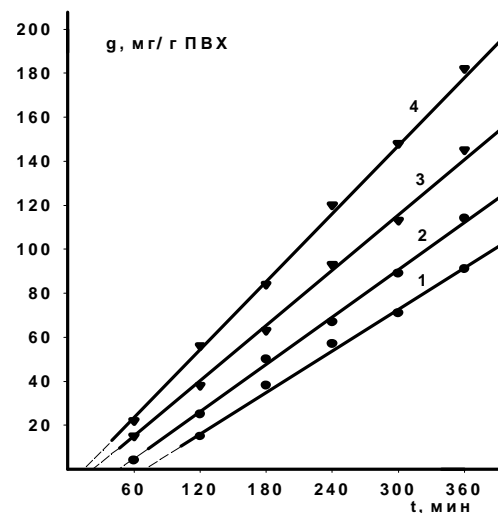
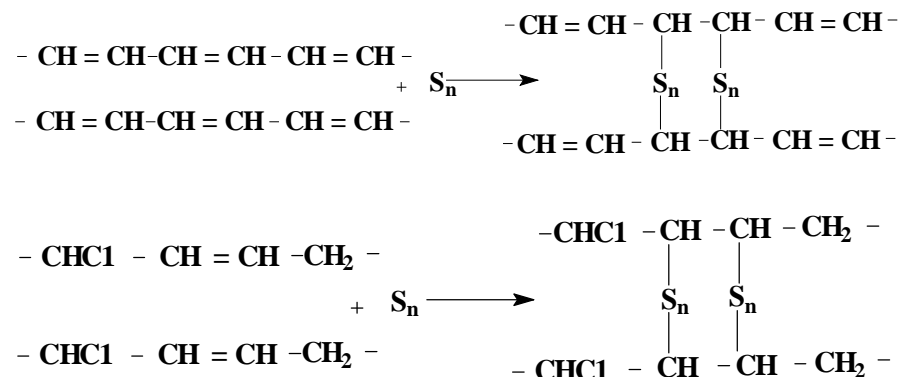
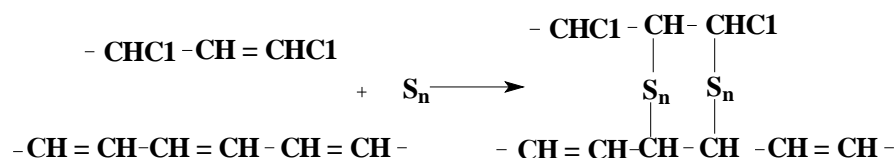


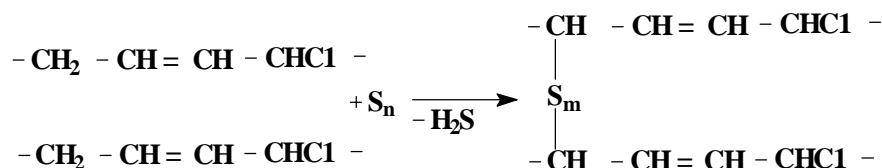
Рис. 4. Зависимость выхода гель-фракции ПВХ от времени термодеструкции в присутствии элементной серы при 190 °С (содержание серы 1 - 0; 2 - 0,58; 3 - 0,97; 4 - 1,94 ммоль/моль ПВХ).

Схему превращений, по аналогии с хорошо известной из литературы схемой вулканизации диеновых каучуков серой, можно представить следующими реакциями:





Кроме того, сера может взаимодействовать с подвижными атомами водорода, находящимися в α -положении по отношению к двойной связи:



Поскольку содержание блоков сопряженных связей на начальных стадиях термодеструкции ПВХ определяется значениями концентрации лабильных карбонилаллильных группировок (γ_0) и не меняется за время эксперимента, содержание концевых группировок в ходе деструкции также постоянно и пропорционально величине $1/P_w$ (числу цепей), содержание внутренних аллилхлоридных группировок в каждый момент времени определяется скоростью их накопления при реакции статистического дегидрохлорирования нормальных ВХ-звеньев, уравнение скорости накопления поперечных связей (С) можно представить как:

$$dC/dt = k_{\text{сш}}^0 [\gamma_0]^2 + k_{\text{сш}} (\gamma_0 + 1/P_w + k_c a_0 t)^2 \cdot [S], \quad (1)$$

где $k_{\text{сш}}^0$ – константа скорости некаталитической сшивки, моль ПВХ/моль·с; $k_{\text{сш}}$ – константа скорости сшивки с участием серы, моль² ПВХ/моль²·с; $1/P_w$ – средневесовая степень полимеризации полимера; k_c – константа скорости статистического дегидрохлорирования ВХ-звеньев; a_0 – содержание НС1 (эквивалентное содержанию С=С – связей, образующихся при дегидрохлорировании) на повторяющееся звено цепи; [S] – концентрация серы.

Решение уравнения получается в виде:

$$C = k_{\text{сш}} \cdot [(\gamma_0 + 1/P_w)^2 t + (\gamma_0 + 1/P_w) \cdot k_c a_0 t^2 + k_c^2 a_0^2 t^3 / 3] \cdot [S]. \quad (2)$$

Учитывая условия Флори для критического содержания сшивок:

$C_{\text{кр}} = 1/P_w$, а также имея ввиду, что $M_n/M_n = 1,86$ уравнение для расчета константы скорости сшивки с участием серы будет иметь следующий вид:

$$k_{\text{сш}} = \{1,86 \cdot m_0 / 2M_n - k_{\text{сш}}^0 [\gamma_0]^2 \cdot \tau_r\} / [S] \cdot \{(\gamma_0 + 1,86 \cdot m_0 / 2M_n)^2 \cdot \tau_r + (\gamma_0 + 1,86 \cdot m_0 / 2M_n) \cdot k_c a_0 \tau_r^2 + k_c^2 a_0^2 \tau_r^3\}$$

где $k_{\text{сш}}^0$ – константа скорости некаталитической сшивки, моль ПВХ/моль·с; $k_{\text{сш}}$ – константа скорости сшивки с участием серы моль² ПВХ/моль²·с; k_c – константа скорости статистического дегидрохлорирования ВХ-звеньев; a_0 – содержание НС1 (эквивалентное содержанию С=С – связей, образующихся при дегидрохлорировании) на повторяющееся звено цепи; [S] – концентрация серы; m_0 – молекулярная масса повторяющегося ВХ звена цепи; τ_r – индукционный период до начала гелеобразования.

Рассчитаны константы скорости реакции сшивки для двух образцов ПВХ в присутствии серы при различных температурах (табл. 2).

На основании полученных экспериментальных результатов по степени равновесного набухания геля исходного ПВХ и полимера с элементарной серой в циклогексаноне оценено содержание поперечных связей в шитом полимере (табл. 3).

Малая концентрация внутренних и концевых двойных связей в поливинилхлориде (10^{-3} моль/моль ПВХ), очевидно, является основной причиной незначительной интенсификации процесса структурирования ПВХ в присутствии элементарной серы. По этой причине элементарная сера при концентрациях 0,4-0,6 ммоль/моль полимера, как стабилизатор повинилхлорида, за короткий период термической переработки полимерной композиции (не более 10 мин) не окажет существенного влияния на физико-механические свойства готового материала, что было показано при использовании серы в промышленных рецептурах пластифицированных ПВХ-материалов.

2. Стабилизация пластифицированных полимеров ВХ элементарной и полимерной серой

Проблема стабилизации пластифицированных полимеров ВХ в значительной мере связана с предотвращением окислительного распада пластификатора в полимерных композициях за счет применения стабилизаторов – антиоксидантов. Введение элементарной серы в ПВХ, пластифицированный сложными эфирами пластификаторами – диоктилфталатом (ДОФ) и диоктилсебагинатом (ДОС), приводит к резкому (в 3,5-4,2 раз)

снижению скорости термоокислительного дегидрохлорирования полимера, а также к переводу процесса элиминирования HCl из автокаталитического в стационарный режим (рис. 5).

Таблица 2

Кинетические параметры процесса структурирования ПВХ в присутствии элементарной серы

Содержание серы, ммоль/моль ПВХ	Температура, °С	$\tau_r \cdot 10^{-3}, c$	$k_{сш} \cdot 10^{-2}, \text{моль}^2 \text{ ПВХ} / \text{моль}^2 \cdot c$
-	180	4,98	0,15±0,01*
0,58	-“-	4,50	1,15±0,12
0,97	-“-	2,88	
-	190	3,78	0,20±0,02*
0,58	-“-	2,70	3,98±0,40
0,97	-“-	1,68	
1,94	-“-	0,90	
-	-“-	3,12	0,23±0,02*
0,58	-“-	1,62	3,58±0,36
0,97	-“-	1,08	
1,94	-“-	0,48	

* - $k_{сш}^0$ - константа скорости некаталитической сшивки, моль ПВХ/моль · с

Максимальное снижение скорости дегидрохлорирования полимера, пластифицированного 40 или 80 мас.ч / 100 мас.ч. ПВХ сложноэфирных пластификаторов, как и в случае деструкции непластифицированного ПВХ, наблюдается при содержании серы $\geq 0,4-0,6$ ммоль/моль ПВХ. Стабилизирующая эффективность серы по уровню снижения скорости термоокислительного дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ сопоставима с дифенилолпропаном, при этом эффективная массовая концентрация элементарной серы составляет 0,02-0,03 мас.ч./100мас. ч. ПВХ (0,4-0,6 ммоль/моль ПВХ), что на порядок ниже количества фенольных антиоксидантов, используемых в конкретных полимерных ПВХ-композициях (рис. 6).

Снижение скорости термоокислительного распада ПВХ в присутствии элементарной серы наблюдается до значений, близких к соответствующим скоростям термоокислительной деструкции непластифицирован-

ного ПВХ. Очевидно, элементарная сера эффективно защищает пластификатор от окисления, который в свою очередь за счет сольватационной стабилизации повышает термоустойчивость ПВХ (известный эффект «экостабилизации» ПВХ).

Таблица 3

Содержание сшивок в термодеструктированном ПВХ в присутствии элементарной серы (190 °С, $t = 21,6 \cdot 10^3 c$)

Содержание серы, ммоль/моль ПВХ	Степень набухания, %	$n_c \cdot 10^2, \text{моль}^{-1} \text{ ПВХ}$
-	570	4,7
0,58	460	5,4
0,97	430	5,6

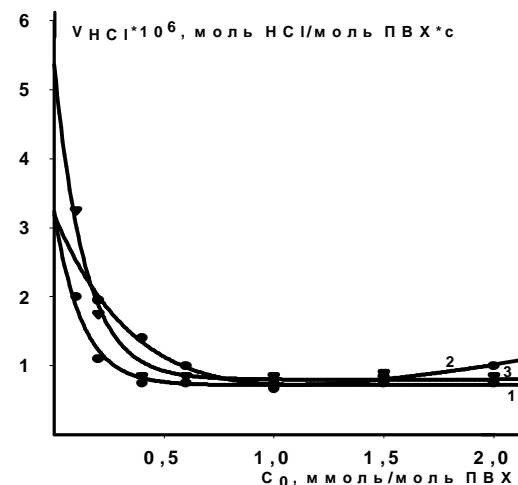


Рис. 5. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного 40 (1, 2) и 80 мас.ч. ДОФ/100 мас.ч. ПВХ (3) от содержания элементарной серы (1, 3) и дифенилолпропана (2) (175 °С, воздух 3,3 л/ч).

Показано, что сера при различных температурах деструкции (150, 175 и 190 °С) практически одинаково эффективно ингибирует процесс термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного сложными эфирами (ДОФ, ДОС). Максимальная стабилизирующая эффективность серы по показателю относительного снижения скорости дегид-

рохлорирования полимера ($\Delta V_{\text{HCl}}/V_{\text{HCl}}^0$) достигает для ПВХ, пластифицированного ДОФ и ДОС, соответственно 0,71 и 0,75, что значительно выше аналогичного показателя в случае термоокислительной деструкции непластифицированного полимера (см. табл. 1 и рис. 6). Данные полученных экспериментов позволяют сделать заключение, что сера при температурах, соответствующих ее разным аллотропным переходам проявляет одинаковую антиокислительную активность.

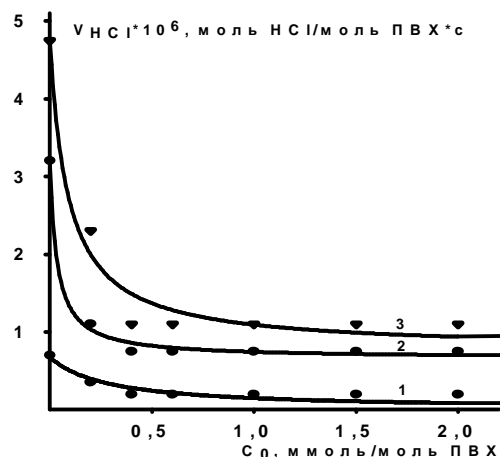


Рис. 6. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом (40 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ) от содержания элементарной серы при различных температурах (1 – 150; 2 – 175; 3 – 190 °С; воздух 3,3 л/ч).

Полимерная сера также проявляет высокую стабилизирующую способность в отношении термоокислительного распада пластифицированного ПВХ - приводит к резкому снижению скорости термоокислительного дегидрохлорирования полимера при различных температурах независимо от природы и содержания пластификатора.

На рис. 7 представлены экспериментальные результаты по изучению интенсивности хемилюминесценции пластифицированного ПВХ в присутствии серы. Введение элементарной и полимерной серы приводит к значительному снижению интенсивности излучения при термоокислительной деструкции ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом до значений интенсивности ниже интенсивности хемилюминесценции непластифицированного ПВХ. По показателю максимальной интенсивности хемилюминесценции элементарная сера практически не уступает дифенилпропану, а антиокислительная эффективность полимерной серы по

этому показателю несколько уступает эффективности элементарной серы и ДФП.

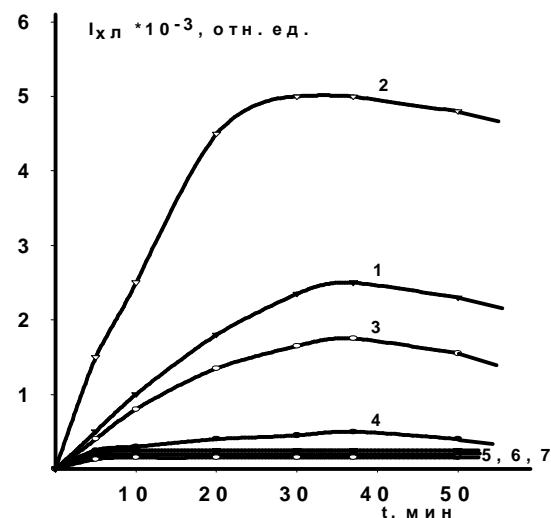


Рис. 7. Зависимость интенсивности хемилюминесценции ПВХ (1) и ПВХ, пластифицированного 40 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ диоктилфталатом (2-7) от содержания элементарной серы (содержание серы 1, 2 - 0; 3 - 0,01; 4 - 0,02, 5 - 0,03; 6 - 0,04, 7 - 0,05 мас.ч./мас.ч. ПВХ; 175 °С, O₂ - 3 л/ч).

3. Изучение процесса автоокисления сложных эфиров – пластификаторов ПВХ в присутствии элементарной серы

Термоокислительная устойчивость полимеров ВХ, пластифицированных сложными эфирами, главным образом определяется устойчивостью пластификаторов к окислению. При термоокислении сложных эфиров, образующиеся гидропероксиды распадаются на радикалы, которые при деструкции ПВХ-пластиков оказывают ускоряющее влияние на процесс дегидрохлорирования полимера. Введение элементарной серы в сложные эфиры в широком интервале концентраций резко ингибирует процесс накопления гидропероксидов по данным йодометрического титрования (рис. 8).

По ингибирующей эффективности в отношении автоокисления сложных эфиров элементарная сера несколько уступает ионолу и сопоставима с серосодержащим антиоксидантом - дибензилдисульфидом. Сочетание элементарной серы с ионолом приводит к синергическому эффекту в отношении ингибирования процесса образования гидропероксидов при

автоокислении диоктилфталата и диоктилсебацата (рис. 9).

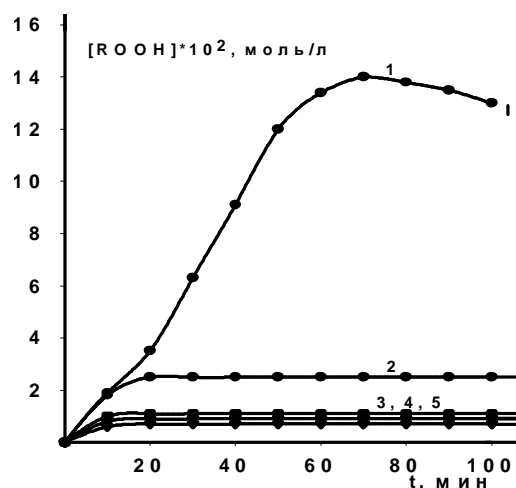


Рис. 8. Кинетические кривые накопления гидропероксидов при окислении диоктилфталата в присутствии элементарной серы (содержание серы 1 - 0; 2 - 1,5; 3 - 3,1; 4 - 9,3; 5 - 15 ммоль/л; 165 °С, O₂ - 3,3 л/ч).

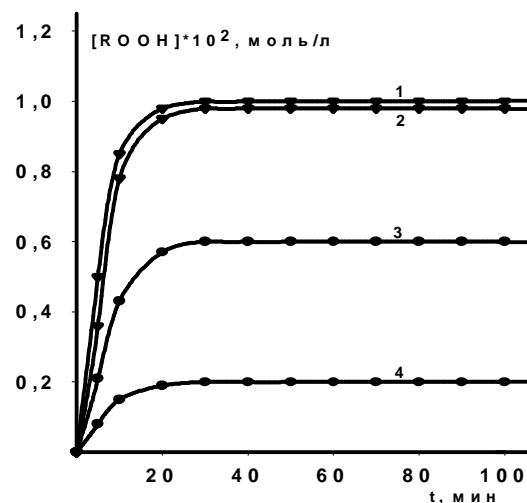
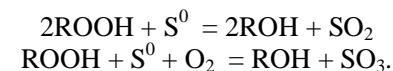


Рис. 9. Кинетические кривые накопления гидропероксидов при окислении диоктилфталата в присутствии элементарной серы 3,1 ммоль/л (1) дибензилдисульфида 1,2 ммоль/л (2), ионола 1,4 ммоль/л (3) и смеси элементарной серы 3,1 ммоль/л с ионолом 1,4 ммоль/л (4), (165 °С, O₂ - 3,3 л/ч).

Разрушение гидропероксидов в процессе автоокисления сложных эфиров, а также при термоокислительной деструкции жестких и пластифицированных полимеров ВХ в присутствии серы, возможно, протекает в

результате следующих окислительно-восстановительных превращений:



4. Практические следствия

Результаты экспериментальных исследований по стабилизации пластифицированного поливинилхлорида элементарной и полимерной серой в условиях термоокислительного распада имеют практическое значение для разработки новых пластифицированных полимерных композиций на основе ПВХ.

Использование элементарной серы независимо от происхождения (природная комовая или газовая комовая) и полимерной серы в пластифицированных ПВХ-композициях, стабилизированных металлсодержащими термостабилизаторами, позволяет значительно повысить важнейший показатель полимерных композиций «время термостабильности» в 2,4-3,5 раз (табл. 4).

При практическом использовании малых количеств элементарной серы в ПВХ-композициях возникает проблема ее точного дозирования и равномерного распределения в полимерной композиции. Представляется возможным и целесообразным введение серы в пластифицированные ПВХ-композиции в виде раствора в пластификаторе.

Растворимость серы в диоктилфталате и диоктилсебацате при 20 °С составляет 0,41 и 0,13 % мас., соответственно. Сера полностью растворяется в указанных концентрациях в сложнэфирных пластификаторах при 20 °С за 7-8 часов. При температуре близкой к температуре плавления серы раствор образуется за 5-7 минут. Даже такая незначительная растворимость серы в пластификаторе позволяет легко вводить необходимые ее количества в ПВХ-пластикаты.

Эффективным способом решения проблемы дозирования и равномерного распределения в полимерных композициях малых количеств элементарной серы является также использование предварительно приготовленного концентрата стабилизатора в полимерном носителе.

Получение концентрата серы в полимерном носителе легко осуществляется методом высокотемпературного сдвигового измельчения, когда нагретый полимер и кристаллические добавки подвергаются множественному разрушению, превращаясь в высокодисперсные порошки и хорошо совмещаются при одновременном воздействии высокого давления и сдви-

говой деформации в диспергаторах роторного типа специальной конструкции. В качестве полимера носителя можно использовать полиэтилен высоко давления или сополимеры этилена с винилацетатом (сэвилен). Следует отметить, что концентраты серы в сэвиленах одновременно с функцией стабилизатора – антиоксиданта могут выполнять функцию полимерного модификатора ПВХ-композиций, поскольку содержат в своем составе до 75 % мас. сополимера, который часто используется для модификации физико-механических свойств ПВХ-материалов.

Таблица 4
Значение времени термостабильности ПВХ-композиций

Состав, мас.ч./100 мас.ч. ПВХ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПВХ	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ДОФ	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Элементная сера	-	0,02	0,05	-	-	0,05	-	-	0,02
ДФП	-	-	-	0,1	-	-	0,1	-	-
Трехосновной сульфат свинца	2	2	2	2	-	-	-	-	-
Стеарат кальция	-	-	-	-	2	2	2	-	-
Стеарат свинца	-	-	-	-	-	-	-	2	2
τ, мин. (175 С)	106	257	259	252	22	52	54	43	150

Совместно с центральной лабораторией ЗАО «Каустик» проведены опытно-экспериментальные испытания элементной (газовой комовой) и полимерной (марки «Кристекс ОТ-33») серы в качестве стабилизатора в промышленных рецептурах кабельного пластика рецептуры ОМ-40 марки О-40 и рецептуры И-40-13А, а также в рецептурах пленочных материалов - ленты ПВХ-липкой и пленки общего назначения взамен антиоксиданта дифенилпропана.

Испытания полученных опытных полимерных ПВХ-материалов показали, что материалы по своим физико-механическим свойствам отвечают требованиям, соответственно, ГОСТ 5960-72, ГОСТ 6433.2, ТУ 6-01-02003314-122-91 и ГОСТ 16272-72. Использование элементной или полимерной серы в рецептурах пластифицированных ПВХ материалов по

зволяет улучшить некоторые физико-механические показатели материалов в 1,04-1,26 раз (прочность при разрыве, потери в массе, термостабильность).

В ЗАО «Каустик» в цехе № 8 производства пластифицированных ПВХ-материалов выпущена опытная партия кабельного пластика рецептуры ОМ-40 марки О-40 с использованием элементной серы. Качество кабельного пластика по физико-механическим показателям соответствовало требованиям ГОСТ 5960-72. Опытная партия кабельного пластика опробована на ОАО «Уфимкабель» на экструзионной линии МЕ-1-90 при наложении оболочки на силовой кабель марки ВВГ-ПЗх1,5. В выводах по данным испытаний констатировано, что опытная партия пластика марки ОМ-40 по технологичности не отличается от пластика серийного производства.

Выводы

1. В условиях чисто термического распада (170-190 °С) сера не оказывает отрицательного влияния на скорость дегидрохлорирования полимеров ВХ, однако увеличивает скорость процесса сшивания макроцепей, что выражается в уменьшении индукционного периода до начала гелеобразования в 1,1-4,2 раза, увеличении скорости накопления геля в 1,2-1,7 раза и в увеличении плотности сшивки макромолекул в 1,1-1,2 раза. Константа скорости сшивки макромолекул ПВХ под действием серы при 180 и 190 °С составляет $1,15 \cdot 10^{-2}$ моль² ПВХ/моль² · с и $3,98 \cdot 10^{-2}$ моль² ПВХ/моль² · с соответственно.

2. Впервые показано, что сера независимо от аллотропной формы эффективно ингибирует процесс термоокислительного дегидрохлорирования полимеров винилхлорида. Стабилизирующая эффективность серы при ингибировании распада поливинилхлорида выше, чем при стабилизации статистических сополимеров ВХ, а в ряду сополимеров стабилизирующая эффективность серы уменьшается с увеличением содержания второго мономера.

3. Сера оказывает значительное ингибирующее влияние на процесс термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ и сополимеров ВХ, пластифицированных сложными эфирами. Ее стабилизирующая эффективность сопоставима с эффективностью синтетических фенольных антиоксидантов используемых в ПВХ-композициях. При этом для серы, в отличие от фенольных антиоксидантов, не обнаружено существования критических концентраций, выше которых стабилизирующая эффективность уменьшается.

4. Эффект антиокислительного действия серы выражается в

уменьшении скорости накопления гидропероксидов при окислении полимеров ВХ, сложнэфирных пластификаторов и пластифицированных композиций на основе полимеров ВХ. Стабилизирующее действие серы возможно обусловлено ее способностью гетеролитически разрушать гидропероксиды.

5. При сочетании серы с фенольными антиоксидантами наблюдается синергизм по показателям антиокислительной активности в процессах термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ и автоокисления сложных эфиров. Сочетание серы с металлсодержащими стабилизаторами в пластифицированных полимерных композициях обеспечивает увеличение их термостабильности в 2,5-3,5 раза. Однако при использовании в качестве стабилизаторов или добавок другого назначения соединений металлов – активаторов вулканизации, в частности оксидов и основных солей свинца, возможно дополнительное увеличение скорости сшивания макроцепей ПВХ.

6. Эффективным способом точного дозирования и равномерного распределения малых количеств серы (0,02-0,03 мас. ч / 100мас. ч. ПВХ) в полимере является использование насыщенных растворов серы в пластификаторе или высокодисперсных концентратов серы в полимерном носителе (ПЭВД, СЭВА) в соотношении сера : полимер $\leq 25:75$, полученных методом высокотемпературного сдвигового измельчения.

7. Использование газовой комовой и полимерной (марки «Кристекс –ОТ33») серы в качестве стабилизатора – антиоксиданта в рецептурах кабельных и пленочных ПВХ-материалов обеспечивает их хорошую перерабатываемость и полное соответствие их свойств требованиям ГОСТ и ТУ, что подтверждено положительными результатами опытно-экспериментальных испытаний по производству (ЗАО «Каустик») и применению материалов (ОАО «Уфимкабель»).

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Ахметханов Р.М., Дмитриев Ю.К., Ахметханов Р.Р., Нагуманова Э.И., Минскер К.С. Стабилизация поливинилхлорида серой. // Вестник Башкирского университета. - 2003. - № 2. - С. 15-17.
2. Ахметханов Р.М., Нагуманова Э.И., Ахметханов Р.Р., Колесов С.В. Изучение стабилизирующей способности элементной серы при термораспаде поливинилхлорида. // Химическая промышленность сегодня. – 2004. - № 8. - С. 19-21.

3. Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Нагуманова Э.И., Кабальнова Н.Н., Ахметханов Р.Р., Заиков Г.Е. Элементная сера как стабилизатор полимеров винилхлорида. // Журнал прикладной химии. – 2004. - № 11. - С. 1877-1879.

4. Akhmetkhanov R.M., Kolesov S.V., Nagumanova E.I., Kabalnova N.N., Akhmetkhanov R.R., Zaikov G.E. Stabilization of poly(vinyl chloride) by elemental sulfur. // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. - V. 99. - № 6. - P. 2885-2887.

5. Akhmetkhanov R.M., Kolesov S.V., Nagumanova E.I., Kabalnova N.N., Akhmetkhanov R.R., Zaikov G.E. Element Sulfur as a stabilizer for Polyvinylchloride. In book «New Development in Polymer Research». Nova Science Publishers. New York. - 2005. - P. 119-123.

6. Ахметханов Р.М., Нагуманова Э.И., Ахметханов Р.Р., Минскер К.С. Использование неорганического соединения в качестве стабилизатора поливинилхлорида. Сборник научных трудов ГУП «Башнипистром», посвященный 75-летию института. Уфа. - 2003. – Вып. 1. - С. 64-65.

7. Колесов С.В., Дмитриев Ю.К., Нагуманова Э.И., Ахметханов Р.Р., Ахметханов Р.М. Использование элементной серы в качестве стабилизатора композиционных материалов на основе поливинилхлорида. Материалы XXIV Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности (Славполиком)». Ялта. – 2004. - С. 36.

8. Ахметханов Р.М., Кабальнова Н.Н., Нагуманова Э.И., Ахметханов Р.Р., Минскер К.С. Стабилизация пластифицированного поливинилхлорида элементной серой Тезисы доклада III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004». Москва. - 2004. - Т. 1. - С. 206

9. Колесов С. В., Ахметханов Р.Р., Дмитриев Ю.К. Элементная сера в качестве антиоксиданта пластифицированных поливинилхлоридных материалов. Тезисы доклада Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности». Стерлитамак. – 2004. - С. 81 – 82.

10. Ахметханов Р.Р. Стабилизация термоокислительного распада полимеров элементной серой. Тезисы доклада Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2005». Москва. - МГУ. - 2005. - секция «Химия». - Т. 1. С. 56.

11. Ахметханов Р.Р., Кляйн Р., Рехан М., Колесов С.В. Изучение стабилизирующего действия элементной серы при термоокислительной деструкции полимеров винилхлорида. Материалы XXV Юбилейной Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности (Славполиком)». Ялта. – 2005. - С. 243.

12. Ахметханов Р.Р., Кляйн Р., Рехан М., Колесов С.В. Изучение закономерностей стабилизирующего действия элементарной серы при термоокислительной деструкции поливинилхлорида. Материалы конференции Российского фонда фундаментальных исследований «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий». Владимир. – 2005. - С. 67.
13. Ахметханов Р.Р., Аблеев Р.И., Колесов С.В. Изучение ингибирующей эффективности элементарной серы при термоокислении поливинилхлорида методом хемилюминесценции. Материалы VII Международной научной конференции «Нефтехимия-2005». Нижнекамск. – 2005. - С. 74-75.
14. Ахметханов Р.Р., Кляйн Р., Рехан М., Колесов С.В. Использование элементарной серы при стабилизации поливинилхлорида. Материалы VII Международной конференции «Нефтехимия-2005». Нижнекамск. – 2005. - С. 73-74.
15. Ахметханов Р.Р., Шадрин Е.М., Колесов С.В. Изучение кинетических закономерностей процесса термоокислительного дегидрохлорирования поливинилхлорида в присутствии полимерной серы. Материалы второй Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». Уфа. – 2005. - С. 73.
16. Ахметханов Р.Р., Колесов С.В. Использование элементарной серы в качестве стабилизатора-антиоксиданта полимеров винилхлорида. Тезисы докладов XVIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2005». Минск. – 2005. - С. 64.